

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-233920

(P 2 0 0 1 - 2 3 3 9 2 0 A)

(43) 公開日 平成13年 8 月 28 日 (2001. 8. 28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード' (参考)
C08F230/08		C08F230/08	
C07F 7/18		C07F 7/18	R
C08F 2/48		C08F 2/48	
220/20		220/20	
222/06		222/06	

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全24頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-42125 (P 2001-42125)
 (22) 出願日 平成13年 2 月 19 日 (2001. 2. 19)
 (31) 優先権主張番号 2 0 0 0 P - 7 8 5 3
 (32) 優先日 平成12年 2 月 18 日 (2000. 2. 18)
 (33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 591024111
 株式会社ハイニックスセミコンダクター
 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136
 - 1
 (72) 発明者 李 根守
 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑 三益アパー
 ト 103-302
 (72) 発明者 鄭 載昌
 大韓民国京畿道利川市大月面已洞里 現代
 電子社員アパート 107-1304
 (74) 代理人 100090033
 弁理士 荒船 博司 (外 1 名)

最終頁に続く

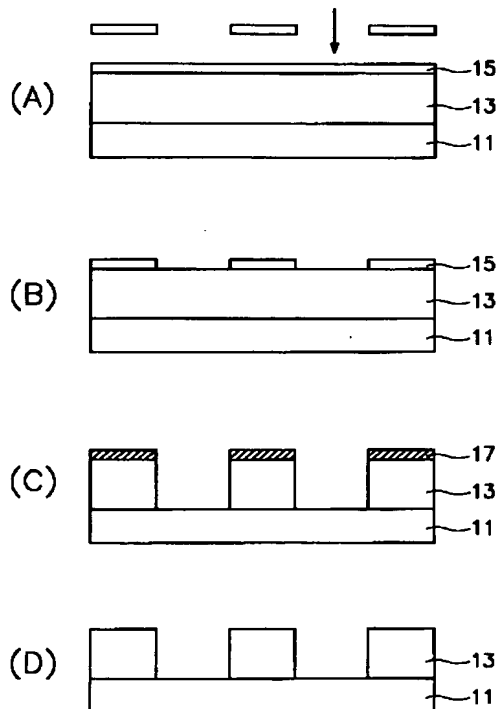
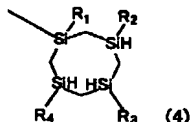
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト単量体、フォトレジスト重合体とその製造方法、フォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法、及び半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 二分子層レジスト (bilayer resist) に用いるに適したフォトレジスト単量体、及びこのような単量体を含むフォトレジスト重合体に関するものである。

【解決手段】 本発明はシリコンが含まれた化学式 (4) のグループを含む化合物、酸に敏感な保護基を有するアリサイクリック化合物、及び架橋単量体であるジアクリレート系化合物等を含むフォトレジスト重合体に関する。シリコン元素を適正量含んでいる本発明のフォトレジスト重合体は、エッチング耐性が大きく向上し、シンレジスト工程 (thin resist process) 及び二分子層レジストを用いた工程に適するだけでなく、露光地域と非露光地域との対照比を大きく増加させることができる。

【化 1】

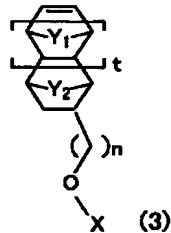
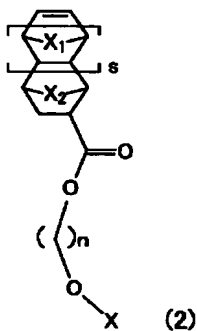
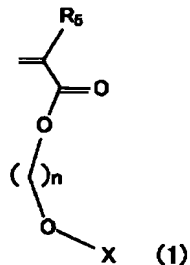


1

【特許請求の範囲】

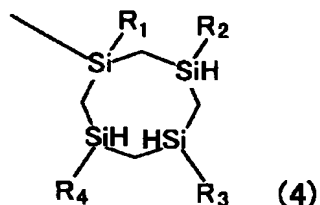
【請求項1】下記化学式(1)～化学式(3)からなる群から選択されたことを特徴とするフォトレジスト単量体。

【化1】



前記式(1)、(2)、(3)で、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、及び Y_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_5 は水素又はメチル基であり、 s 及び t はそれぞれ0～2の中から選択される整数であり、 n は1～5の中から選択される整数であり、 X は下記化学式(4)の置換基である。

【化2】



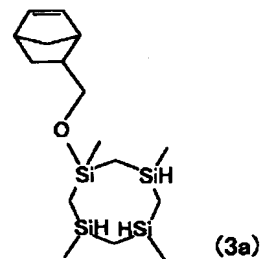
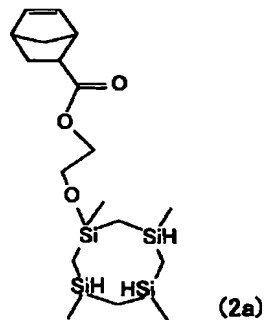
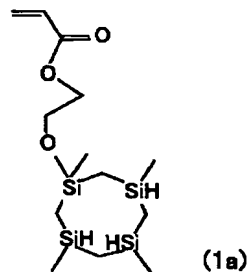
前記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素、炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ(-O-)を含む炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

【請求項2】下記化学式(1a)、(2a)及び(3a)の化合物からなる群から選択されることを特徴とする 50

2

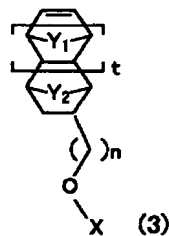
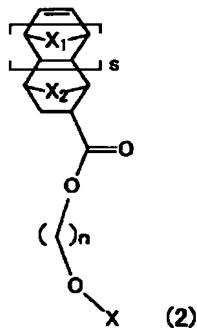
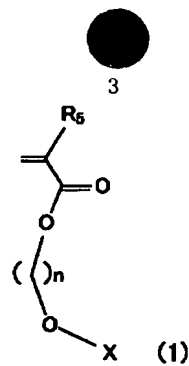
る請求項1記載のフォトレジスト単量体。

【化3】



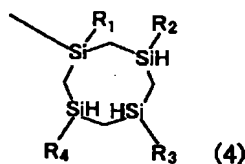
【請求項3】下記化学式(1)～(3)で示す化合物からなる群から選択される化合物の中の1以上を、第1単量体を含むことを特徴とするフォトレジスト重合体。

【化4】



前記式で、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、及び Y_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_5 は水素又はメチル基であり、 s 及び t はそれぞれ0～2の中から選択される整数であり、 n は1～5の中から選択される整数であり、 X は下記化学式(4)の置換基である。

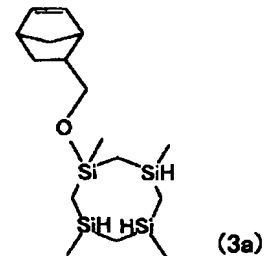
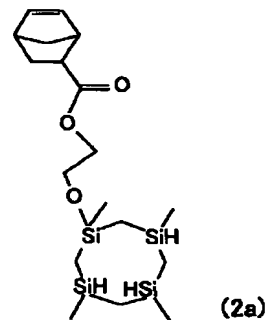
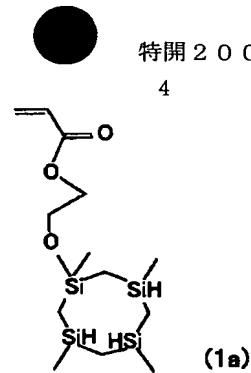
【化5】



前記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素、炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ($-O-$)を含む炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

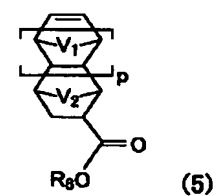
【請求項4】前記第1単量体は、下記化学式(1a)、(2a)及び(3a)の化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項3記載のフォトレジスト重合体。

【化6】



【請求項5】第2単量体として、下記化学式(5)の化合物をさらに含むことを特徴とする請求項3記載のフォトレジスト重合体。

【化7】



前記式で、 V_1 及び V_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_6 は酸に敏感な保護基であり、 p は0～2の中から選択される整数である。

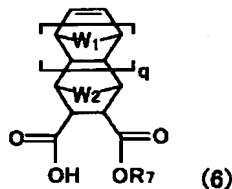
【請求項6】 R_6 で示される酸に敏感な保護基は t -ブチル、テトラヒドロピラン-2-イル、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル、テトラヒドロフラン-2-イル、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル、1-メトキシプロピル、1-メトキシ-1-メチルエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-1-メチルエチル、1-メトキシエチル、1-エトキシエチル、 t -ブトキシエチル、1-イソブトキシエチル、及び2-アセチルメント-1-イルからなる群から選択されるこ

5

とを特徴とする請求項5記載のフォトレジスト重合体。

【請求項7】第3単量体として、下記化学式(6)の化合物をさらに含むことを特徴とする請求項3記載のフォトレジスト重合体。

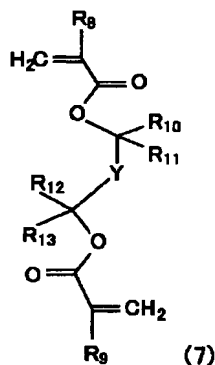
【化8】



前記式で、 W_1 及び W_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_7 はエーテルグループ ($-O-$) 又はヒドロキシ基を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキルであり、 q は0~2の中から選択される整数である。

【請求項8】第4単量体として、下記化学式(7)の架橋単量体をさらに含むことを特徴とする請求項3記載のフォトレジスト重合体。

【化9】



6

前記式で、 Y は酸素、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキレン、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキレンであり、 R_8 及び R_9 はそれぞれ H 又は CH_3 であり、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} はそれぞれ H 、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

【請求項9】第5単量体として、無水マレイン酸をさらに含むことを特徴とする請求項3記載のフォトレジスト重合体。

【請求項10】第6単量体として、下記化学式(8)の化合物をさらに含むことを特徴とする請求項3記載のフォトレジスト重合体。

【化10】



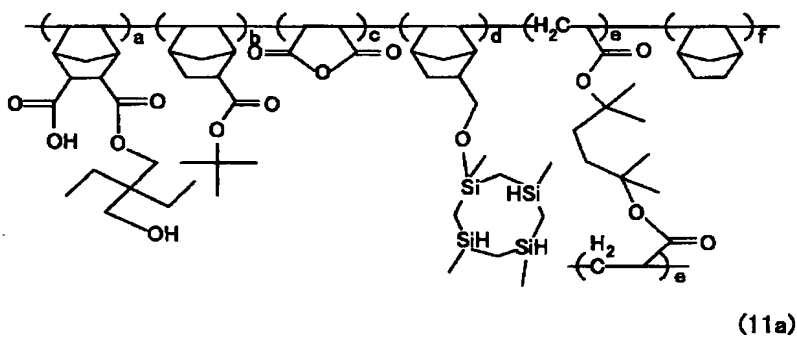
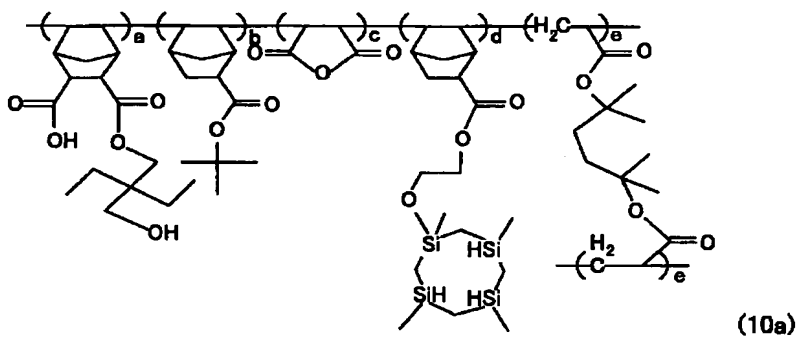
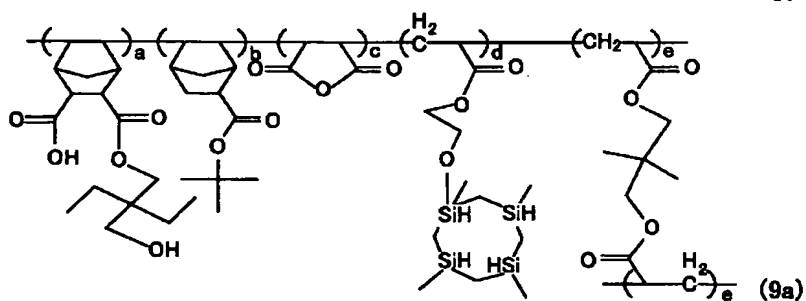
前記式で、 Z は CH_2 、 CH_2CH_2 又は O である。

【請求項11】下記化学式(9)~化学式(11)の化合物からなる群から選択されたことを特徴とする請求項3記載のフォトレジスト重合体。

【化11】



【化 1 2】

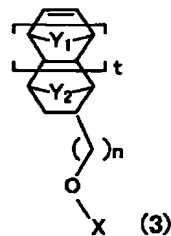
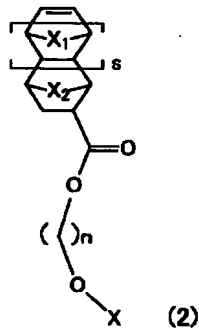
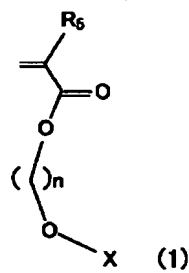


【請求項13】前記重合体の分子量は、3,000～50,000であることを特徴とする請求項3記載のフォトレジスト重合体。

【請求項14】(a) (i) 下記化学式(1)～(3)の化合物からなる群から選択された第1単量体と、(i) 化学式(5)～(8)で示す単量体と無水マレイン酸の中から選択される1以上の単量体を混合する段階と、

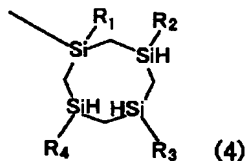
(b) 前記結果物に重合開始剤を添加し、重合反応を誘導する段階を含むことを特徴とするフォトレジスト重合体の製造方法。

【化13】



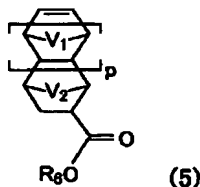
前記式で、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、及び Y_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_6 は水素又はメチル基であり、 s 及び t はそれぞれ0～2の中から選択される整数であり、 n は1～5の中から選択される整数であり、 X は下記化学式(4)の置換基である。

【化14】



前記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素、炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ(-O-)を含む炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

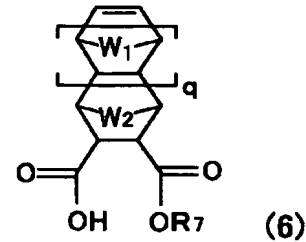
【化15】



前記式で、 V_1 及び V_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_6 は酸に敏感な保護基であり、 p は0～2の

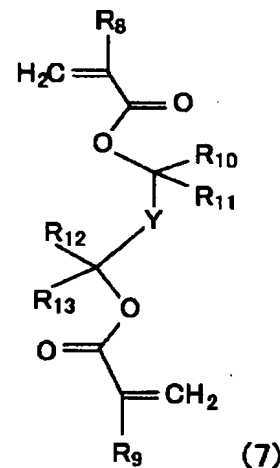
中から選択される整数である。

【化16】



- 10 前記式で、 W_1 及び W_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_7 はエーテルグループ(-O-)又はヒドロキシ基を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキルであり、 q は0～2の中から選択される整数である。

【化17】



前記式で、 Y は酸素、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキレン、又はエーテルグループ(-O-)を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキレンであり、 R_8 及び R_9 はそれぞれ H 又は CH_3 であり、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} はそれぞれ H 、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ(-O-)を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

【化18】



前記式で、 Z は CH_2 、 CH_2CH_2 又は O である。

【請求項15】前記(a)段階の混合はテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、エチルアセテート、アセトン、エチルメチルケトン、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、石油エーテル(petroleum ether)、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロピルアルコールからなる群から選択された溶媒中で行うことを特徴とする請求項14記載のフォトレジスト重合体の製造方法。

【請求項16】前記重合開始剤は2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、 t

ーブチルパーオキサイド及びビスアジド系化合物からなる群から選択されたことを特徴とする請求項 1 4 記載のフォトレジスト重合体の製造方法。

【請求項 1 7】 (i) 請求項 3 ～ 1 3 のいずれか記載のフォトレジスト重合体と、

(ii) 光酸発生剤と、

(iii) 有機溶媒を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項 1 8】前記光酸発生剤は、ジフェニル沃素塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル沃素塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニル沃素塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルトリフレート、ジフェニルパラトルエニルトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルトリフレート、ジフェニルパラ α -ブチルフェニルトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートからなるグループから選択された一つ、又は二つ以上を含むことを特徴とする請求項 1 7 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 1 9】前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体に対し 0.05 ～ 1 0 重量%で用いられることを特徴とする請求項 1 7 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 2 0】前記有機溶媒は、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチル 3-メトキシプロピオネート、エチル 3-エトキシプロピオネート、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 1 7 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 2 1】前記有機溶媒は、前記フォトレジスト重合体に対し 500 ～ 2000 重量%で用いられることを特徴とする請求項 1 7 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 2 2】 (a) 請求項 1 7 ～ 2 1 のいずれか記載のフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成する段階と、

(b) 前記結果物を露光する段階と、

(c) 前記フォトレジスト膜を現像する段階を含むことを特徴とするフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 2 3】前記 (a) 段階は、反射防止用物質 (BARC; bottom anti-reflective coating material) 又は g-ライン (g-line) 感光剤又は i-ライン感光剤を半導体素子の基板上に塗布し、下部層 (under layer) 膜を形成した後、前記下部層膜上部に請求項 1 7 ～ 2 1 のいずれか記載のフォトレジスト組成物を塗布し、上部層フォトレジスト膜を形成する段階であることを特徴とする請求項 2 2 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 2 4】前記 (a) 段階において下部層膜を形成

した後、ベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする請求項 2 3 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 2 5】前記 (b) 段階の前及び／又は後にベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする請求項 2 2 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 2 6】前記 (b) 段階は、ArF (193nm)、KrF (248nm)、VUV (157nm)、EUV (13nm)、E-ビーム、X線光源を利用して行われることを特徴とする請求項 2 2 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 2 7】前記 (c) 段階は、アルカリ現像液を利用して行うことを特徴とする請求項 2 2 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 2 8】前記 (c) 段階は、上部層レジストをアルカリ現像液で現像し上部層レジストパターンを形成した後、このパターンを利用して O_2 プラズマで下部層レジストを乾式現像し、下部層レジストパターンを形成する段階をさらに含むことを特徴とする請求項 2 3 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 2 9】請求項 2 2 ～ 2 8 のいずれか記載のフォトレジストパターンの形成方法により製造されたことを特徴とする半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二分子層レジスト (bilayer resist) に用いるに適したフォトレジスト単量体、及びこのような単量体を含む重合体に関し、具体的にシリコンが含まれた化合物、酸に敏感な保護基を有するアリサイクリック (alicyclic) 化合物、及び架橋単量体であるジアクリレート系化合物等を含むフォトレジスト重合体、及びこれを利用したフォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、超微細パターンを得るため主鎖又は側鎖にアリサイクリック系列の化合物が導入されたフォトレジスト共重合体が注目されている。しかし、このようなアリサイクリック系列化合物でなるフォトレジスト共重合体は重合収率が低く、合成単価が上昇する等の問題がある。その反面、アクリレート系の重合体は収率は良好であるがエッチング耐性が弱い欠点を有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、0.13 μ m 以下の超微細パターン形成において既存のフォトレジストコーティング厚さでは、アスペクト比 (aspect ratio) が高くパターンが崩壊する問題が発生しているが、コーティング厚さを低下すればエッチング時に耐性が無くなり後続工程が不可能である。したがって、最近では感光剤のコーティング厚さは低下させ感光剤の下層にハードマスク (hard mask) を導入するシンレジストハードマスク (thin resist-hard mask) 工程と、感光剤自体にシリコン

15

元素が含まれている二分子層レジスト (bilayer resist) を利用した工程が持ち上がっている。二分子層レジストを利用した工程では反射防止用物質 (BARC; bottom anti-reflective coating material)、g-ライン感光剤又は i-ライン感光剤を下部に先ず塗布し、その上にシリコンを含む感光剤を塗布したあと露光し、上層レジストを湿式現像して上層レジストパターンを形成した後、 O_2 プラズマで下層レジストを乾式現像し下層レジストパターンを形成することにより、レジストパターンが崩壊する現象を防止することができる。本発明者等は、二分子層レジスト工程に用いるに適したフォトレジストを開発するための研究の継続中、シリコンを含む化合物とともにアリサイクリック系列の化合物と、架橋単量体であるジアクリレート化合物等を導入した重合体が二分子層レジストに用いられるに適するだけでなく、重合収率も優れていることを見出し本発明を完成した。本発明の目的は、二分子層レジストに用いるに適したフォトレジスト重合体、これを含むフォトレジスト組成物及びこれを利用してフォトレジストパターンを形成する方法を提供することである。

【0004】

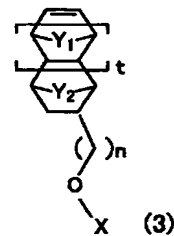
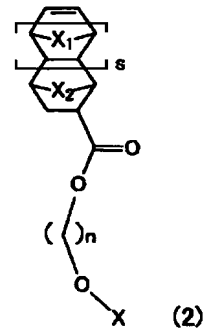
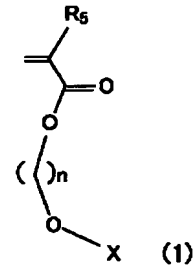
【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本発明ではシリコンが含まれた下記化学式 (4) のグループを含む化合物、酸に敏感な保護基を有するアリサイクリック化合物、及び架橋単量体であるジアクリレート系化合物等を含むフォトレジスト重合体、及びこの重合体を利用したフォトレジスト組成物を提供する。

【0005】請求項1に記載の発明は、下記化学式

(1) ~ 化学式 (3) からなる群から選択されたことを特徴とするフォトレジスト単量体である。

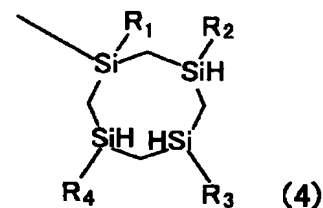
【化19】

16



前記式 (1)、(2)、(3) で、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、及び Y_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_3 は水素又はメチル基であり、 s 及び t はそれぞれ 0 ~ 2 の中から選択される整数であり、 n は 1 ~ 5 の中から選択される整数であり、 X は下記化学式 (4) の置換基である。

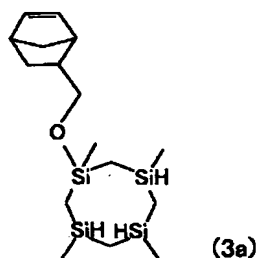
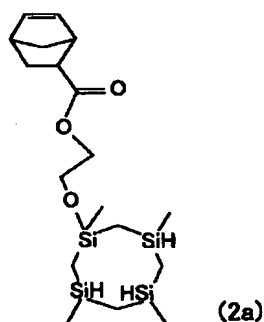
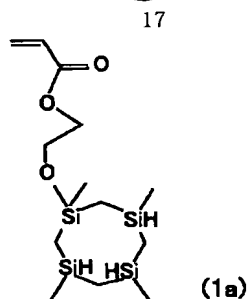
【化20】



前記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素、炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

【0006】請求項2に記載の発明は、請求項1記載のフォトレジスト単量体において、下記化学式 (1a)、(2a) 及び (3a) の化合物からなる群から選択されることを特徴とする。

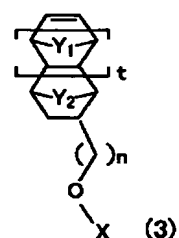
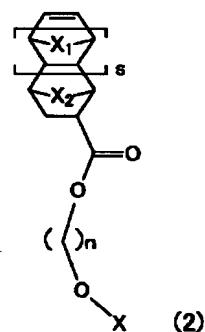
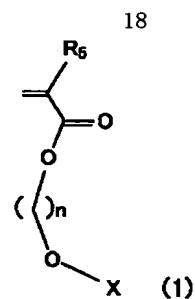
【化21】



【0007】請求項3に記載の発明は、下記化学式

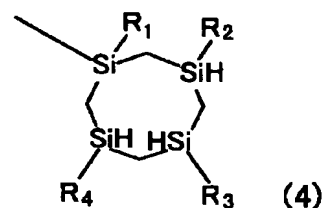
(1)～(3)で示す化合物からなる群から選択される 30
化合物の中の1以上を、第1単量体に含むことを特徴と
するフォトレジスト重合体である。

【化22】



前記式で、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、及び Y_2 はそれぞれ CH_2 又
は CH_2CH_2 であり、 R_5 は水素又はメチル基であり、
 s 及び t はそれぞれ0～2の中から選択される整数であ
り、 n は1～5の中から選択される整数であり、 X は下
記化学式(4)の置換基である。

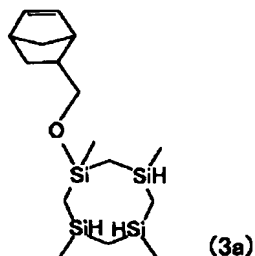
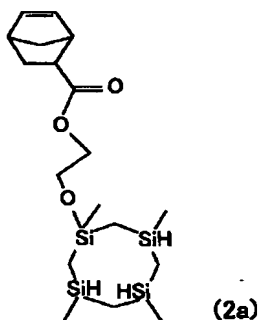
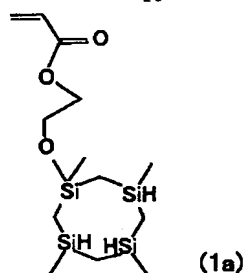
【化23】



前記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素、炭素
数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグ
ループ($-O-$)を含む炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側
鎖アルキルである。

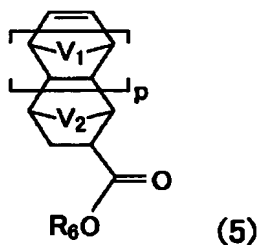
【0008】請求項4に記載の発明は、請求項3記載の
フォトレジスト重合体において、前記第1単量体は、下
記化学式(1a)、(2a)及び(3a)の化合物から
なる群から選択されることを特徴とする。

【化24】



【0009】請求項5に記載の発明は、請求項3記載の
フォトレジスト重合体において、第2単量体として、下
記化学式(5)の化合物をさらに含むことを特徴とす
る。

【化25】



前記式で、 V_1 及び V_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2
であり、 R_6 は酸に敏感な保護基であり、 p は0~2の
中から選択される整数である。

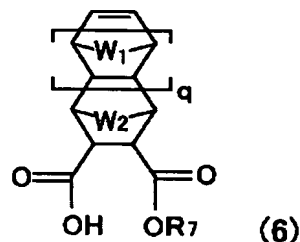
【0010】請求項6に記載の発明は、請求項5記載の
フォトレジスト重合体において、 R_6 で示される酸に敏
感な保護基は t -ブチル、テトラヒドロピラン-2-イ
ル、2-メチル テトラヒドロピラン-2-イル、テト
ラヒドロフラン-2-イル、2-メチル テトラヒドロ
フラン-2-イル、1-メトキシプロピル、1-メトキ
シ-1-メチルエチル、1-エトキシプロピル、1-エ

20

トキシ-1-メチルエチル、1-メトキシエチル、1-
エトキシエチル、 t -ブトキシエチル、1-イソブトキ
シエチル、及び2-アセチルメントール-1-イルからなる
群から選択されることを特徴とする。

【0011】請求項7に記載の発明は、請求項3記載の
フォトレジスト重合体において、第3単量体として、下
記化学式(6)の化合物をさらに含むことを特徴とす
る。

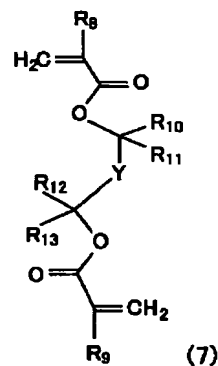
【化26】



前記式で、 W_1 及び W_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 で
あり、 R_7 はエーテルグループ ($-O-$) 又はヒドロキ
シ基を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキルで
あり、 q は0~2の中から選択される整数である。

【0012】請求項8に記載の発明は、請求項3記載の
フォトレジスト重合体において、第4単量体として、下
記化学式(7)の架橋単量体をさらに含むことを特徴と
する。

【化27】

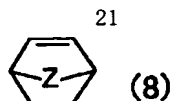


前記式で、 Y は酸素、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖
アルキレン、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭
素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキレンであり、 R_8 及
び R_9 はそれぞれ H 又は CH_3 であり、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12}
及び R_{13} はそれぞれ H 、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側
鎖アルキル、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭
素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

【0013】請求項9に記載の発明は、請求項3記載の
フォトレジスト重合体において、第5単量体として、無
水マレイン酸をさらに含むことを特徴とする。

【0014】請求項10に記載の発明は、請求項3記載
のフォトレジスト重合体において、第6単量体として、
下記化学式(8)の化合物をさらに含むことを特徴とす
る。

【化28】



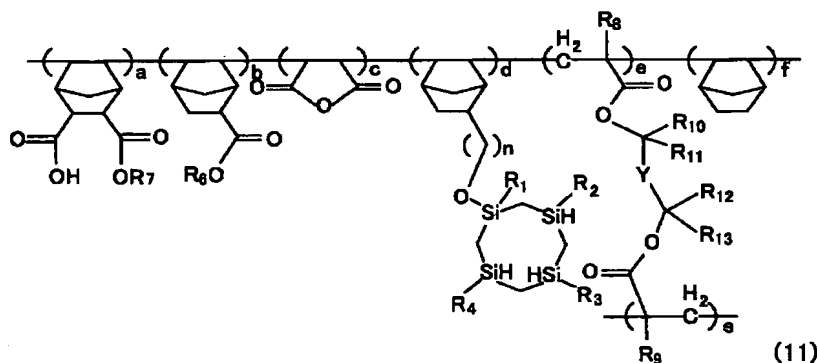
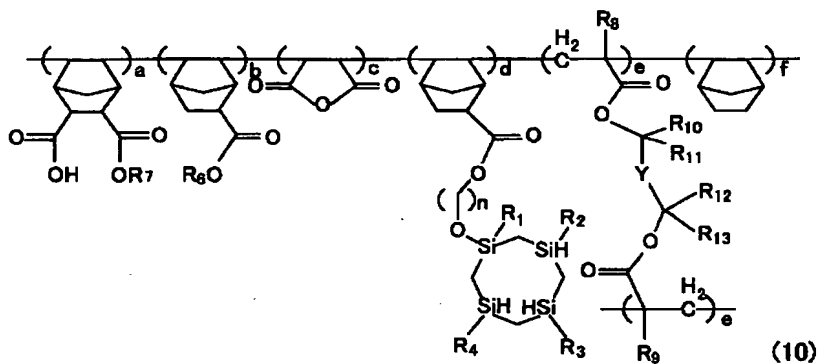
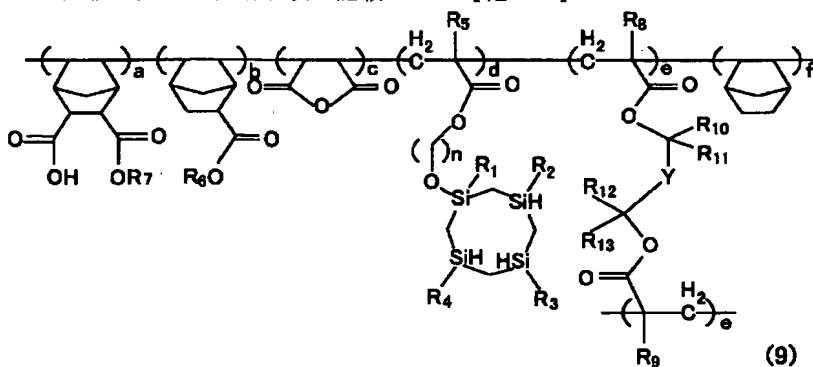
前記式で、ZはCH₂、CH₂CH₂又はOである。

【0015】請求項11に記載の発明は、請求項3記載

22

のフォトレジスト重合体において、下記化学式(9)～化学式(11)の化合物からなる群から選択されたことを特徴とする。

【化29】

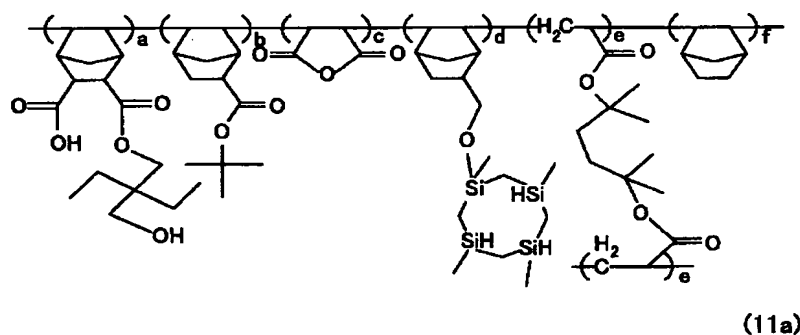
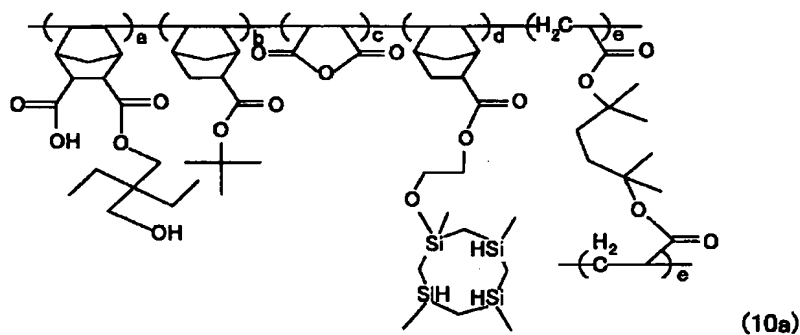
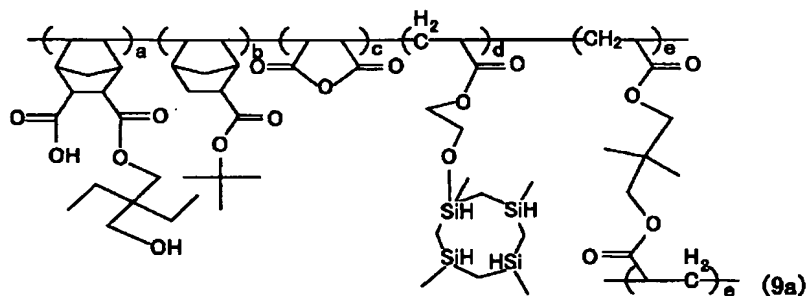


前記化学式(9)～(11)で、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ水素、炭素数C₁～C₁₀の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ(—O—)を含む炭素数C₁～C₁₀の直鎖又は側鎖アルキルである。R₅、R₆及びR₇はそれぞれH又はCH₃であり、R₈は酸に敏感な保護基であり、R₇はエーテルグループ(—O—)又はヒドロキシ基を含む炭素数C₁～C₁₂の直鎖又は側鎖アルキルであり、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃はそれぞれH、炭素数C₁～C₁₂の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ(—O—)を含む炭素数C₁～C₁₂の直鎖又

は側鎖アルキルであり、nは1～5の中から選択される整数であり、a、b、c、d、e及びfは各共単量体のモル比であり、a:b:c:d:e:fは0～20モル%:0～50モル%:0～50モル%:0.1～30モル%:0～10モル%:0～50モル%である。

【0016】請求項12に記載の発明は、請求項11記載のフォトレジスト重合体において、下記化学式(9a)、(10a)及び(11a)の化合物からなる群から選択されたことを特徴とする。

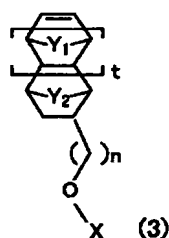
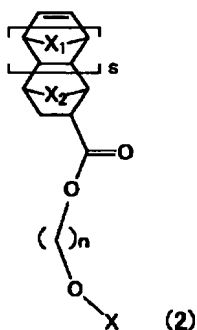
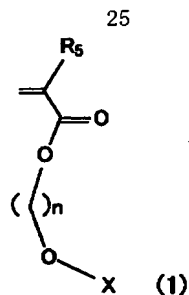
【化30】



【0017】請求項13に記載の発明は、請求項3記載のフォトレジスト重合体において、前記重合体の分子量は、3,000～50,000であることを特徴とする。

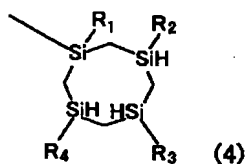
【0018】請求項14に記載の発明は、(a) (i) 下記化学式(1)～(3)の化合物からなる群から選択された第1単量体と、(ii) 化学式(5)～(8)で示す単量体と無水マレイン酸の中から選択される1以上の単量体を混合する段階と、(b) 前記結果物に重合開始剤を添加し、重合反応を誘導する段階を含むことを特徴とするフォトリソグレイブ重合体の製造方法である。

【化 3 1】



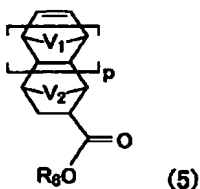
前記式で、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、及び Y_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_5 は水素又はメチル基であり、 s 及び t はそれぞれ 0～2 の中から選択される整数であり、 n は 1～5 の中から選択される整数であり、 X は下

【化 3 2】



前記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素、炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

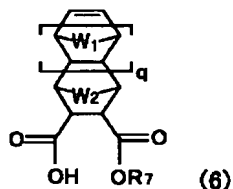
【化 3 3】



前記式で、 V_1 及び V_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_6 は酸に敏感な保護基であり、 p は 0～2 の

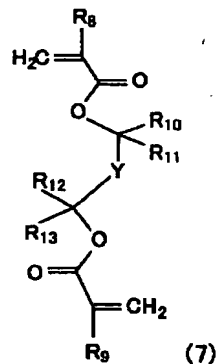
中から選択される整数である。

【化 3 4】



前記式で、 W_1 及び W_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_7 はエーテルグループ ($-O-$) 又はヒドロキシ基を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキルであり、 q は 0～2 の中から選択される整数である。

【化 3 5】



前記式で、 Y は酸素、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキレン、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキレンであり、 R_8 及び R_9 はそれぞれ H 又は CH_3 であり、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} はそれぞれ H 、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

【化 3 6】



前記式で、 Z は CH_2 、 CH_2CH_2 又は O である。

【0019】請求項 15 に記載の発明は、請求項 14 記載のフォトレジスト重合体の製造方法において、前記 (a) 段階の混合はテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、エチルアセテート、アセトン、エチルメチルケトン、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、石油エーテル (petroleum ether)、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロピルアルコールからなる群から選択された溶媒中で行うことを特徴とする。

【0020】請求項 16 に記載の発明は、請求項 14 記載のフォトレジスト重合体の製造方法において、前記重合開始剤は 2, 2-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシド及びビスアジド系化合物からなる群から選択された

ことを特徴とする。

【0021】請求項17に記載の発明は、(i) 請求項3～13のいずれか記載のフォトレジスト重合体と、
(ii) 光酸発生剤と、(iii) 有機溶媒を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物である。

【0022】請求項18に記載の発明は、請求項17記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤は、ジフェニル沃素塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル沃素塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニル沃素塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルトリフレート、ジフェニルパラトルエニルトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルトリフレート、ジフェニルパラ-tert-ブチルフェニルトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートからなるグループから選択された一つ、又は二つ以上を含むことを特徴とする。

【0023】請求項19に記載の発明は、請求項17記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体に対し0.05～10重量%で用いられることを特徴とする。

【0024】請求項20に記載の発明は、請求項17記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチル 3-メトキシプロピオネート、エチル 3-エトキシプロピオネート、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなる群から選択されたものであることを特徴とする。

【0025】請求項21に記載の発明は、請求項17記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、前記フォトレジスト重合体に対し500～2000重量%で用いられることを特徴とする。

【0026】請求項22に記載の発明は、(a) 請求項17～21のいずれか記載のフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成する段階と、(b) 前記結果物を露光する段階と、(c) 前記フォトレジスト膜を現像する段階を含むことを特徴とするフォトレジストパターン形成方法である。

【0027】請求項23に記載の発明は、請求項22記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記

(a) 段階は、反射防止用物質 (BARC; bottom anti-reflective coating material) 又は g-ライン (g-line) 感光剤又は i-ライン感光剤を半導体素子の基板上に塗布し、下部層 (under layer) 膜を形成した後、前記下部層膜上部に請求項17～21のいずれか記載のフォトレジスト組成物を塗布し、上部層フォトレジスト膜を形成する段階であることを特徴とする。

【0028】請求項24に記載の発明は、請求項23記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記

(a) 段階において下部層膜を形成した後、ベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする。請求項25に記載の発明は、請求項22記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記 (b) 段階の前及び/又は後にベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする。

【0029】請求項26に記載の発明は、請求項22記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記

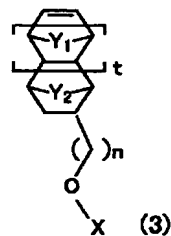
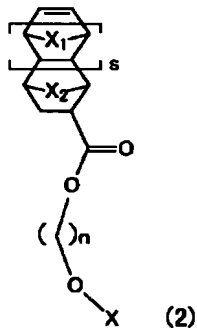
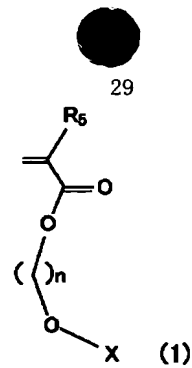
(b) 段階は、ArF (193nm)、KrF (248nm)、VUV (157nm)、EUV (13nm)、E-ビーム、X線光源を利用して行われることを特徴とする。請求項27に記載の発明は、請求項22記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記 (c) 段階は、アルカリ現像液を利用して行うことを特徴とする。請求項28に記載の発明は、請求項23記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記 (c) 段階は、上部層レジストをアルカリ現像液で現像し上部層レジストパターンを形成した後、このパターンを利用してO₂プラズマで下部層レジストを乾式現像し、下部層レジストパターンを形成する段階をさらに含むことを特徴とする。

【0030】請求項29に記載の発明は、請求項22～28のいずれか記載のフォトレジストパターンの形成方法により製造されたことを特徴とする半導体素子である。

【0031】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳しく説明する。本発明ではまず、下記化学式(1)～化学式(3)からなる群から選択されるフォトレジスト単量体を提供する。

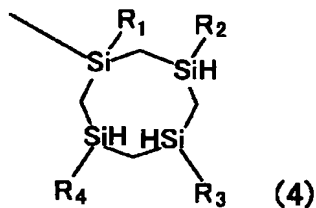
【化37】



前記式で、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、及び Y_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_5 は水素又はメチル基であり、 s 及び t はそれぞれ0～2の中から選択される整数であり、 n は1～5の中から選択される整数であり、

【0032】上記化学式(1)～(3)における X は下記化学式(4)の置換基である。

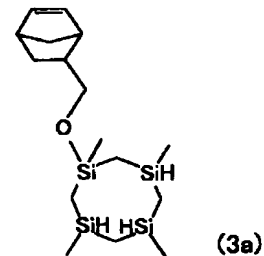
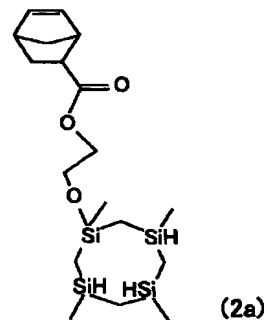
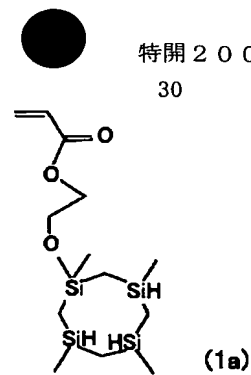
【化38】



前記式で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素、炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ($-O-$)を含む炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

【0033】前記フォトレジスト単量体の例には、下記化学式(1a)、(2a)及び(3a)の化合物がある。

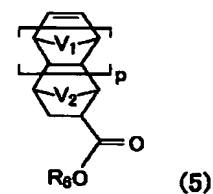
【化39】



【0034】さらに、本発明では前記化学式(1)～(3)からなる群から選択された化合物中の1以上を、第1単量体を含むフォトレジスト重合体を提供する。即ち、本発明のフォトレジスト重合体はSi元素を多量に含有する化学式(4)のグループを含む単量体を導入することにより、重合体全体重量に対しSi元素を7～30重量%の適正量含み、酸素でエッチングするときエッチング耐性が卓越して強いという利点を有する。したがって、本発明のフォトレジスト組成物は二分子層レジストとして満足すべき性能を示すだけでなく、低い厚さでコーティングするとしても後続工程の推進が幾らでも可能である。

【0035】本発明のフォトレジスト重合体は、酸に敏感な保護基を有する下記化学式(5)のアリサイクリク化合物を第2単量体としてさらに含む。

【化40】

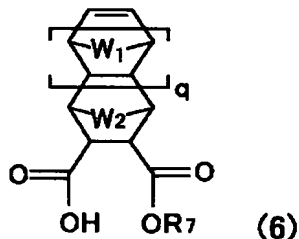


31

前記式で、 V_1 及び V_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_6 は酸に敏感な保護基であり、 t -ブチル、テトラヒドロピラン-2-イル、2-メチル テトラヒドロピラン-2-イル、テトラヒドロフラン-2-イル、2-メチル テトラヒドロフラン-2-イル、1-メトキシプロピル、1-メトキシ-1-メチルエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-1-メチルエチル、1-メトキシエチル、1-エトキシエチル、 t -ブトキシエチル、1-イソブトキシエチル、及び 2-アセチルメント-1-イル等を例に挙げることができる。p は 0~2 の中から選択される整数である。

【0036】さらに、本発明のフォトレジスト重合体は第3単量体として下記化学式(6)の化合物をさらに含むことができる。

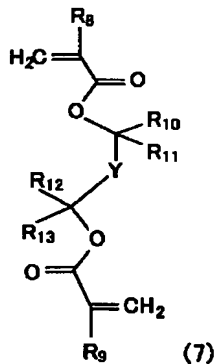
【化41】



前記式で、 W_1 及び W_2 はそれぞれ CH_2 又は CH_2CH_2 であり、 R_7 はエーテルグループ ($-O-$) 又はヒドロキシ基を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖、又は側鎖アルキルであり、 q は 0~2 の中から選択される整数である。

【0037】本発明のフォトレジスト重合体は、なお第4単量体として下記化学式(7)の架橋単量体をさらに含むことにより部分的に架橋化した構造を有する。

【化42】



32

前記式で、 Y は酸素、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキレン、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキレンであり、 R_8 及び R_9 はそれぞれ H 又は CH_3 であり、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} はそれぞれ H 、炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキル、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む炭素数 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖又は側鎖アルキルである。

【0038】本発明では、前記化学式(7)のジアクリレート系架橋剤を用いることにより重合体の重合収率をさらに向上させることができる。なお、これら架橋剤の導入で感光剤は非露光部位では疎水性が大きく増加し現像液に溶解されなくなり、露光領域では効果的に断絶されることにより現像液によく溶解されることになり露光地域と非露光地域の間の対照比を大きく増加させる。さらに本発明のフォトレジスト重合体は、第5単量体として無水マレイン酸をさらに含むことができる。無水マレイン酸もまた重合体の重合収率を向上させるに寄与する。

【0039】本発明のフォトレジスト重合体は、第6単量体として下記化学式(8)の化合物をさらに含むことができる。本発明の重合体は立体的に大きい置換基グループを多数含んでいるため、共重合体の分子量を適切に調節し重合収率を向上させるため、相対的に立体的障害 (steric hindrance) の小さい化学式(8)の化合物をスペーサモノマー (spacer monomer) として一定量添加するのが好ましい。

【化43】



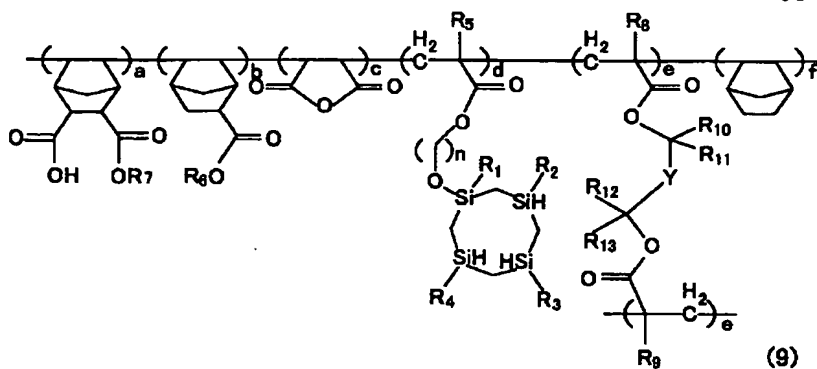
30 前記式で、 Z は CH_2 、 CH_2CH_2 又は O である。

【0040】前記フォトレジスト重合体の例には、下記化学式(9)~化学式(11)の化合物がある。

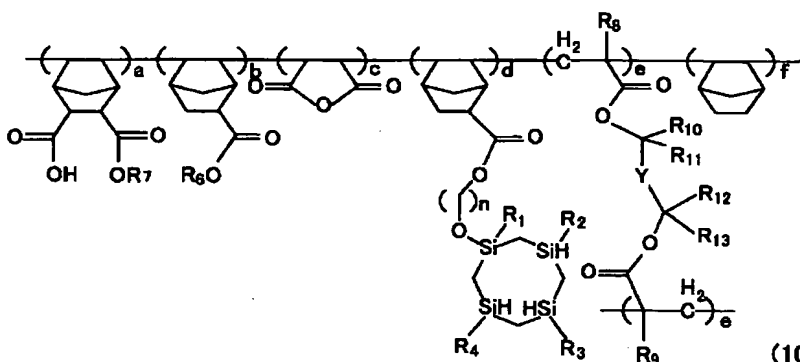
【化44】

33

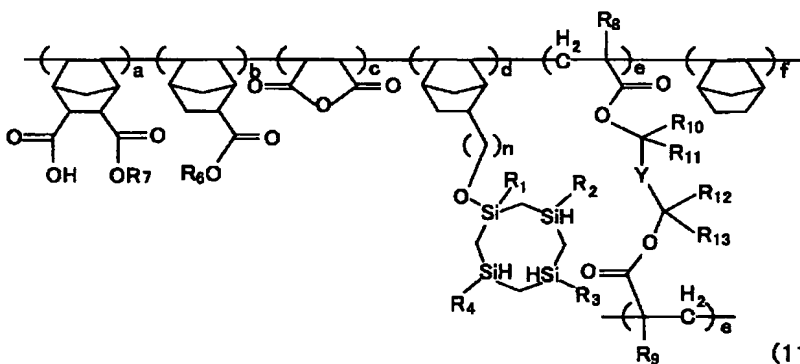
34



(9)



(10)



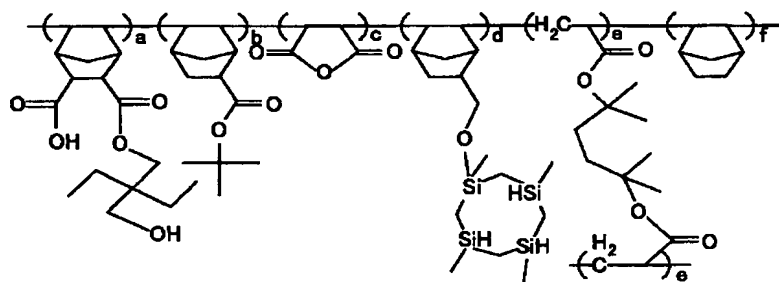
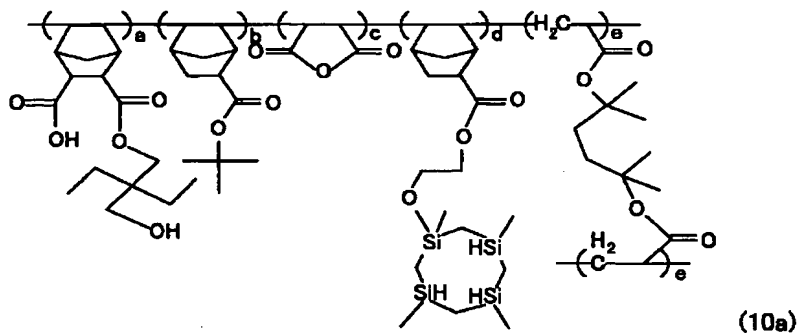
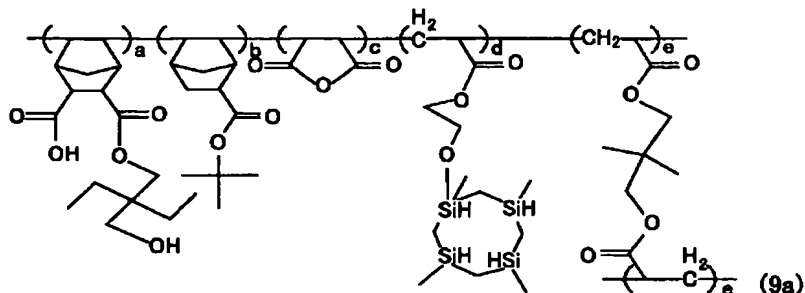
(11)

前記化学式 (9) ~ (11) で、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、n は前述の通りであり、a、b、c、d、e 及び f は各共単量体のモル比であり、このとき d は 0 ではない。前記 a : b : c : d : e : f のモル比は 0 ~ 20 モル% : 0 ~ 50 モル% : 0 ~ 50 モル% : 0.1 ~ 30 モル% : 0 ~ 10 モル% : 0 ~ 50 モル% であるのが好ましく、

a、b 及び d が全て 0 でない場合、即ち第 1、2 及び 3 共単量体が全て含まれた場合がさらに好ましい。

【0041】前記本発明のフォトレジスト重合体は、下記化学式 (9 a)、化学式 (10 a) 及び化学式 (11 a) の化合物からなる群から選択されたものが好ましい。

【化 4 5】



(11a)

【0042】前記重合体の分子量は、3,000～50,000、好ましくは3,000～20,000であるのが好ましい。

【0043】本発明ではさらに、前記フォトレジスト重合体を製造する方法を提供するが、その製造過程は下記の段階を含む。(a) (i) 前記化学式(1)～(3)の化合物からなる群から選択された第1単量体と、(i) 化学式(5)～(8)で示す単量体と無水マレイン酸の中から選択される1以上の単量体を混合する段階と、(b) 前記結果物溶液に重合開始剤を添加し、重合反応を誘導する段階。このとき重合工程は、通常のラジカル重合であるバルク重合又は溶液重合工程に従う。

【0044】溶液重合を行う場合、前記(a)段階の混合はテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、エチルアセテート、アセトン、エチルメチルケトン、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン及びキシレンでなる群から選択されたものを用いることができる。さらに、重合体を固体で得る場合、重合溶媒にはジエチルエーテル、石油エーテル (petroleum ether)、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メ

タノール、エタノール、プロパノール又はイソプロピルアルコールを用い、好ましくはジエチルエーテル、石油エーテル、又はn-ヘキサンのような溶媒の中で行うのが好ましい。

【0045】さらに、重合開始剤には2,2-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド及びビスアザイド系化合物からなる群から選択されたものを用いるのが好ましい。なお、前記(b)段階の重合反応は窒素又はアルゴンのような不活性気体の雰囲気下で50～120℃、好ましくは50～80℃で4～24時間の間行うのが好ましい。

【0046】本発明ではさらに、(i) 前述の本発明のフォトレジスト重合体と、(ii) 光酸発生剤と、(ii) 有機溶媒を含むフォトレジスト組成物を提供する。前記光酸発生剤はオニウム塩化合物、ハロゲン化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物及びスルホン酸化合物等の一般的な光酸発生剤を全て用いることができ、

より好ましくは硫化塩及びヨードニウム塩を含むオニウム塩系化合物を用いるのが好ましい。その例には、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルトリフレート、ジフェニルパラトルエニルトリフレート、ジフェニルパラ-*tert*-ブチルフェニルトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートからなるグループから選択された一つ、又は二つ以上を用いることができる。

【0047】前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体に対し0.05～1.0重量%で用いられるのが好ましい。0.05重量%以下の量に用いられるときはフォトレジストの光に対する敏感度が弱くなり、1.0重量%以上用いるときは光酸発生剤が遠紫外線を多く吸収し、断面が不良なパターンを得ることになる。さらに前記有機溶媒には、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチル 3-メトキシプロピオネート、エチル 3-エトキシプロピオネート、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の通常の有機溶媒を用いることができる。用いられる有機溶媒の量はフォトレジスト重合体に対し500～2000重量%が好ましく、本発明の実験によれば溶媒の含量が重合体に対し1000重量%であるとき、フォトレジストの厚さは0.2 μ mになる。

【0048】なお、本発明では前記フォトレジスト組成物を利用して下記の段階を含むフォトレジストパターン形成方法を提供する。

(a) 本発明のフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成する段階と、(b) 前記結果物を露光する段階と、(c) 前記フォトレジスト膜を現像する段階。本発明のフォトレジスト組成物は、前記のような段階を経て単一層 (single layer) レジストに用いることもでき、反射防止用物質 (BARC; bottom anti-reflective coating material)、*g*-ライン (*g*-line) 感光剤又は *i*-ライン感光剤を半導体素子の基板上に塗布し下部層 (under layer) 膜を形成した後、下部層膜の上部に本発明のフォトレジスト組成物を塗布し、上部層フォトレジスト膜を形成する (a) 段階を行うことにより二分子層 (bilayer) レジストに用いることもできる。

【0049】前記工程で、前記 (b) 段階の前及び／又は後にベーク工程を行う段階をさらに含むことができ、二分子層レジスト工程では下部層膜を形成した後、

(a) 段階以前にベーク工程を行うことができる。さらに、前記工程で (c) の現像段階はアルカリ現像液を利用して行われるが、二分子層レジスト工程では上部層レ

ジストをアルカリ現像液を利用して湿式現像した後、下部層物質を乾式現像する方式で二分子層レジストパターンを形成することができる。二分子層レジスト工程を利用したフォトレジストパターン形成工程を図1に示した。このとき乾式現像は、O₂ プラズマ等を利用することができる。

【0050】図1に示すように、ウェーハ11上部に反射防止用物質、*g*-ライン感光剤又は *i*-ラインの感光剤のような下部層物質13を塗布した後、前記下部層物質13上部に本発明のフォトレジスト組成物15を塗布し、前記上部層レジスト15を露光マスクを用いて選択露光する (A)。前記露光工程はArF (193nm)、KrF (248nm)、VUV (157nm)、EUV (13nm)、E-ビーム、又はX線光源を用いて行う。その後、前記上部層レジスト15を0.1～1.0wt%濃度のTMAH水溶液を利用して現像し、上部層レジスト15パターンを形成する (B)。その次に、前記上部層レジスト15パターンを用いて前記下部層物質13をO₂ プラズマで乾式現像し、下部層物質13のパターンを形成する。このとき、前記O₂ プラズマを利用した乾式現像工程によりシリコンを含む本発明の組成物である上部層レジスト15パターンがシリコン酸化膜17を形成し、露出した下部層物質13は除去される (C)。次いで、前記シリコン酸化膜17を除去しレジストパターンを形成する (D)。

【0051】即ち、本発明ではSi元素を多量含有するフォトレジスト単量体を用いてフォトレジスト組成物を製造し、これらはSi元素を適正量 (フォトレジスト重合体重量に対し7～30重量%) 含んでおり、酸素でエッチングするとき前述のようなシリコン酸化膜を形成することによりエッチング耐性が卓越して強いという利点を有する。したがって、下部層物質で廉価の *g*-ライン又は *i*-ライン感光剤や既存の商業用BARCをコーティングした後、その上に薄く本発明のフォトレジスト組成物をコーティングしても問題なく後続工程の推進が可能である。本発明の組成物は薄くても後続工程 (食刻) を行うのが容易であり、コーティング厚さを2000Å (オングストローム) 以下に著しく低下させることができるため、極短波長光源及び電子ビームを採用するリソグラフィー工程でも吸光度が低いので使用可能である。さらに、本発明では前述のパターン形成方法により製造された半導体素子を提供する。

【0052】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づき詳しく説明する。但し、実施例は発明を例示するのみであり、本発明が下記実施例により限定されるものではない。

I. フォトレジスト単量体の製造

実施例1. エチレングリコール 2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニルエーテルアクリレート

の製造

2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン

(1 M) と、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (0.01 g) を含む混合溶液に 2-ヒドロキシエチルアクリレート (1 M) を徐々に添加し、反応混合物を 12 時間の間常温で攪拌させた。反応後混合物に 200ml のベンゼンと 200ml の冷水を添加した後抽出した。抽出後水層を除去してから冷水 200ml を再び添加して再抽出し、水層を除去して $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ を完全に除去した。有機層に MgSO_4 を入れて完全に脱水した後ベンゼンを蒸留して除去し、前記化学式 (1 a) の純粋な標題化合物を得た (収率: 97%)。

【0053】実施例 2. エチレングリコール-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル-エーテル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート (1 M) を徐々に添加し、反応混合物を 24 時間の間常温で攪拌させた。反応後混合物に 200ml のベンゼンと 200ml の冷水を添加した後抽出した。抽出後水層を除去してから冷水 200ml を再び添加して再抽出し、水層を除去して $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ を完全に除去した。有機層に MgSO_4 を入れて完全に脱水した後、ベンゼンを蒸留して除去し前記化学式 (2 a) の純粋な標題化合物を得た (収率: 98%)。

【0054】実施例 3. (5-ノルボルネン-2-メトキシ) 2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサンの製造

2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン (1 M) と、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (0.01 g) を含む混合溶液に 5-ノルボルネン-2-メタノール (1 M) を徐々に添加し、反応混合物を 12 時間の間常温で攪拌させた。反応後混合物に 200ml のベンゼンと 200ml の冷水を添加した後抽出した。抽出後水層を除去してから、冷水 200ml を再び添加して再抽出し、水層を除去して $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ を完全に除去した。有機層に MgSO_4 を入れて完全に脱水した後、ベンゼンを蒸留して除去し前記化学式 (3 a) の純粋な標題化合物を得た (収率: 98%)。

【0055】II. フォトレジスト重合体の製造

実施例 4. ポリ[5-ノルボルネン-2-(3-ヒドロキシメチル-3-エチル)ブチルカルボキシレート-3-カルボン酸/t-ブチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/無水マレイン酸/ネオペンチルグリコールジアクリレート/エチレングリコール-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル エーテルアクリレート]の製造

5-ノルボルネン-2-(3-ヒドロキシメチル-3-エチル)ブチルカルボキシレート-3-カルボン酸 (0.1 mole)、t-ブチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート (0.4mole)、無水マレイン酸 (0.5mole)、ネオペンチルグリコールジアクリレート (0.01mole)、エチレングリコール-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロ

テトラシロキサニル-エーテルアクリレート (0.1mole)、AIBN (3 g) をテトラヒドロフラン 200ml に溶解した後、8 時間の間 65℃ で反応させた。その次に、反応混合物を 2 L の石油エーテル/ジエチルエーテル (diethyl ether) の 2 : 1 溶液に滴下してポリマーを精製した。ポリマーを乾燥させ前記化学式 (9 a) の標題重合体を得た (収率: 62%)。

【0056】実施例 5. ポリ[5-ノルボルネン-2-(3-ヒドロキシメチル-3-エチル)ブチルカルボキシレート-3-カルボン酸/t-ブチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/無水マレイン酸/2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジアクリレート/エチレングリコール-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート]の製造

5-ノルボルネン-2-(3-ヒドロキシメチル-3-エチル)ブチルカルボキシレート-3-カルボン酸 (0.1 mole)、t-ブチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート (0.4mole)、無水マレイン酸 (0.5mole)、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジアクリレート (0.01mole)、エチレングリコール-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル-エーテル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート (0.1mole)、AIBN (3 g) をテトラヒドロフラン 200ml に溶解した後、8 時間の間 65℃ で反応させた。その次に、反応混合物を 2 L の石油エーテル/ジエチルエーテルの 2 : 1 溶液に滴下してポリマーを精製した。ポリマーを乾燥させ前記化学式 (10 a) の標題重合体を得た (収率: 58%)。

【0057】実施例 6. ポリ[5-ノルボルネン-2-(3-ヒドロキシメチル-3-エチル)ブチルカルボキシレート-3-カルボン酸/t-ブチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/無水マレイン酸/2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジアクリレート/(5-ノルボルネン-2-メトキシ) 2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン/ノルボルネン]の製造

5-ノルボルネン-2-(3-ヒドロキシメチル-3-エチル)ブチルカルボキシレート-3-カルボン酸 (0.1 mole)、t-ブチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート (0.35mole)、無水マレイン酸 (0.55mole)、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジアクリレート (0.01mole)、(5-ノルボルネン-2-メトキシ) 2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン (0.1mole)、ノルボルネン (0.03mole)、AIBN (3 g) をテトラヒドロフラン 200ml に溶解した後、8 時間の間 65℃ で反応させた。その次に、反応混合物を 2 L の石油エーテル/ジエチルエーテルの 2 : 1 溶液に滴下してポリマーを精製した。ポリマーを乾燥させ前記化学式 (11 a) の標題重合体を得た (収率: 61%)。

【0058】III. フォトレジスト組成物及びフォトレジストパターンの製造

実施例 7

実施例 4 で得られたフォトレジスト共重合体 10 g と、光酸発生剤にトリフェニルスルホニウムトリプレート 0.12 g をエチルー 3-エトキシプロピオネート溶媒 150 g に溶解した後、0.1 μ m フィルターで濾過させフォトレジスト組成物を製造した。シリコンウェーハ上に下部層 (under layer) として i-ライン感光剤を 5000 Å (オングストローム) の厚さに塗布した後ソフトベークを行う。次いで、前記本発明のフォトレジスト組成物 (1 ml) をシリコンウェーハ上にスピコートした後、130°C で 90 秒間ベークする。ベーク後、ArF レーザ露光装置で露光し 130°C で 90 秒間再びベークする

〔図 1 (A) 参照〕。ベーク完了後、2.38wt% TMAH 水溶液で 40 秒間現像して上部層レジストパターンを形成し〔図 1 (B) 参照〕、このパターンを用いて下部層レジストを O₂ プラズマで乾式現像し、下部層レジストパターンを形成する〔図 1 (C) 参照〕。このとき、シリコンを含む上部層フォトレジストパターンはシリコン酸化膜 17 を形成し、露出する下部層物質 13 が除去される〔図 1 (C) 参照〕。次いで、前記シリコン酸化膜 17 を除去し〔図 1 (D) 参照〕0.12 μ m の L/S パターンを得た (図 2)。

【0059】実施例 8

実施例 5 で得られたフォトレジスト共重合体 10 g を用いることを除いては、前記実施例 7 と同様の方法でフォトレジスト組成物を製造し、このように得られたフォトレジスト組成物を用いて前記実施例 7 と同様のフォトリソグラフィ工程を行った結果、0.12 μ m の L/S パターンを得た (図 3)。

【0060】実施例 9

実施例 6 で得られたフォトレジスト共重合体 10 g を用いることを除いては、前記実施例 7 と同様の方法でフォトレジスト組成物を製造し、このように得られたフォトレジスト組成物を用いて前記実施例 7 と同様のフォトリソグラフィ工程を行った結果、0.13 μ m の L/S パターンを得た (図 4)。

【0061】

【発明の効果】以上で検討してみたように、本発明では Si 元素を多量含有するフォトレジスト単量体を用いてフォトレジスト組成物を製造し、これらは Si 元素を適正量 (フォトレジスト重合体重量に対し 7~30 重量%) 含んでおり、酸素でエッチングするときシリコン酸化膜を形成することにより、エッチング耐性が卓越した強い利点を有する。したがって、下部層物質で廉価の g-ライン又は i-ライン感光剤や既存の商業用 BARC をコーティングした後、その上に低い厚さで本発明のフォトレジスト組成物をコーティングしても問題なく後続工程の推進が可能であり、上部層レジストを湿式現像し O₂ プラズマで下部層レジストを乾式現像する式で二分子層レジストパターンを形成するため、レジストパターンの崩壊現象が発生しない微細パターンを形成することができ、それに伴う半導体素子の生産費用を大きく節減させることができる。さらに、本発明の組成物は低い厚さでも後続工程 (食刻) を行うことが容易であり、コーティング厚さを 2000 Å (オングストローム) 以下に著しく低下させることができるため、極短波長光源及び電子ビームを採用するリソグラフィ工程でも吸光度が低いので使用可能である。それだけでなく、本発明のフォトレジスト重合体は架橋単量体であるジアクリレート化合物を含むことにより重合収率が大きく増加し、部分的に架橋された構造を有することにより露光地域と非露光地域の対照比を向上させることができるという利点も有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例に係るレジストパターンの製造工程図である。

【図 2】実施例 7 で得られたフォトレジストパターンを示す写真である。

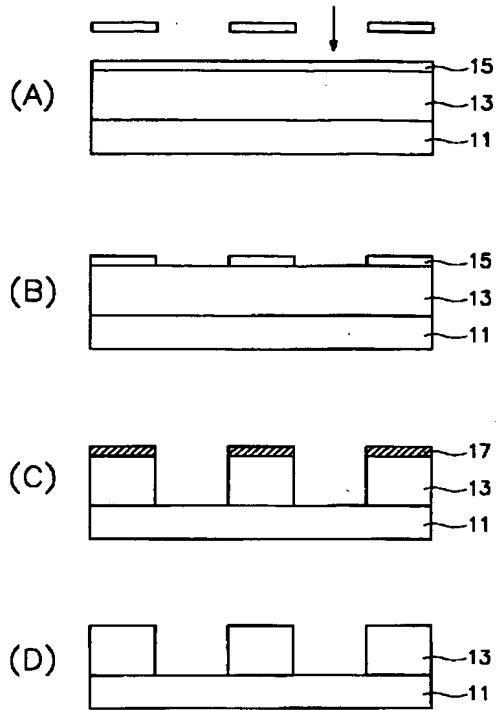
【図 3】実施例 8 で得られたフォトレジストパターンを示す写真である。

【図 4】実施例 9 で得られたフォトレジストパターンを示す写真である。

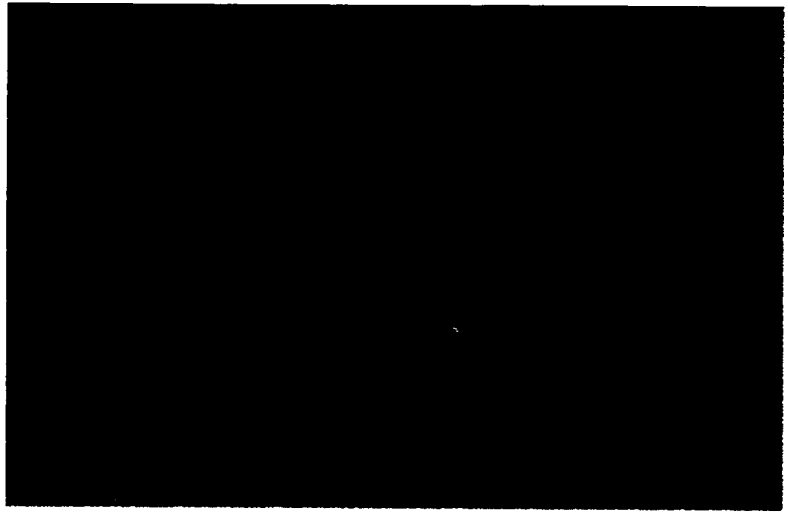
【符号の説明】

- | | |
|----|------------|
| 11 | ウェーハ |
| 13 | 下部層物質 |
| 15 | 上部層フォトレジスト |
| 17 | シリコン酸化膜 |

【図 1】



【図 2】

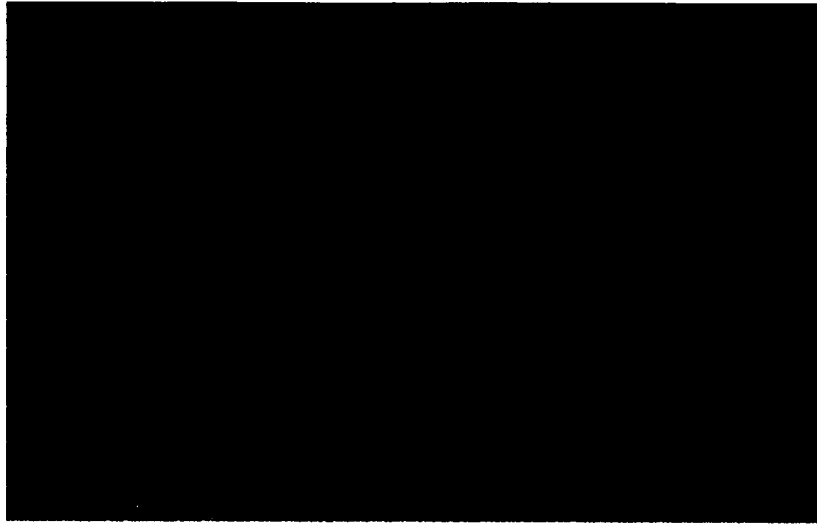


【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 08 F 232/00		C 08 F 232/00	
232/04		232/04	
C 08 K 5/00		C 08 K 5/00	
C 08 L 33/04		C 08 L 33/04	
35/00		35/00	
43/04		43/04	
45/00		45/00	
G 03 F 7/039	6 0 1	G 03 F 7/039	6 0 1
7/075	5 1 1	7/075	5 1 1
7/11	5 0 3	7/11	5 0 3
7/26	5 1 1	7/26	5 1 1
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 0 2 R

(72) 発明者 鄭 ▲みん▼鎬
大韓民国京畿道利川市倉前洞 現代アパー
ト 202-602

(72) 発明者 白 基鎬
大韓民国京畿道利川市増浦洞大宇アパー
ト 203-402

BEST AVAILABLE COPY